高分子の構造と希薄溶液物性

希薄溶液物性の研究によって、高分子鎖の固有の性質——分子量・溶液中の高分子鎖の形態・分子間相互作用など——に関する知見を得ることができる。分子構造の詳しい知識に基いて、これらの高分子鎖の性質を検討すると、いくつかの興味ある事実が見出される。本稿では立体規則性高分子および共重合体に関するわれわれの研究結果からその問題点を探ることを試みる。

小 高 忠 男*・宮 本 武 明**

1. ま え が き

希薄溶液物性を研究するねらいは、孤立した高分子鎖の固有の性質——分子量（とその分布）、分子鎖の形態（conformation）、および分子間相互作用——に関する知見を得ることにある。一方、われわれは分子分光学などの方法で得た分子構造に関する多くの知識をもっている。したがって、希薄溶液の性質から引き出した高分子鎖の固有の性質が、分子構造の知識とどのように結びつくかを議論することは重要かつ興味ある課題であろう。

高分子物性の最初の分子論的な説明は、高分子鎖の特徴をもっとも抽象的に表現した格子鎖模型・真珠首飾模型によって低分子物と対比したときの高分子の一般性を解明することを目的として与えられた。溶液物性に高分子鎖の個性を導入する手がかりは、Flory¹⁾による理想状態(θ 点)、および、排除体積効果の概念の確立によって初めて与えられた。 θ 点での高分子鎖（非摂動鎖）の形態は、分子内の原子の立体配置（configuration）がきまれば、主鎖の結合軸まわりの回転障害などの分子鎖を特徴づけるいわゆる近距離相互作用のみで定まる。この非摂動鎖の形態の問題^{2)~5)}は、Natta⁶⁾による立体規則性高分子（stereoregular polymer）とその合成法の発見によって、大きな刺激を受けたことは周知のとおりである。

θ 点以上の状態・良溶媒系では、高分子鎖中の隔った鎖員間および鎖員と溶媒分子間の熱力学的相互作用によって、高分子鎖は非摂動鎖よりも広がった形態をとる。このいわゆる遠距離相互作用（排除体積効果）の間

題^{1),7)~9)}は、 θ 点近傍の摂動理論と、良溶媒系で成立する閉じた形の近似理論を求めるという二つの方向に発展した。後者はとくに、実際の系で都合のよい θ 溶媒がいつも見つかるとは限らないので、良溶媒系の性質から、分子量依存性を利用して排除体積効果を消去し、高分子鎖の個性を知る手がかりとなる非摂動鎖に関する知見を引き出すことを意図したものであった。

希薄溶液論的な解析は、普通われわれの鎖状高分子ということばで連想する直鎖状屈曲性高分子だけでなく、共重合体・枝分れ分子・半屈曲性分子などにも拡張されている。このような発展の基礎には、種々のモデル高分子の合成技術・characterizationの手段・新しい実験法などの進歩が重要な役割を果たしている。一昔前には、理解しにくい実験結果は、分子量分布・枝分れ・立体規則性などの相違によるといえばすんだのであるが、現在では、そのような議論に対して substantial な証拠を提出することが要求され、かつ、それが実行可能となりつつある。本稿では、そのような観点から、主として筆者らのポリプロピレン系および共重合体系に関する研究結果を素材として、分子構造と希薄溶液物性の関連について、その問題点を探って見ることにする。

2. 排除体積効果の理論

希薄溶液の性質から高分子の個性に関する知見を引き出すには、非摂動鎖の性質と排除体積効果の影響を分離することが有効である。まず、そのような解析法の基礎理論（2定数理論）の現状を偵察しておこう。

2-1. 1本の高分子鎖の広がり

非摂動鎖の平均2乗両端間距離 $\langle R^2 \rangle_0$ ・分子半径（慣性半径） $\langle s^2 \rangle_0$ は鎖員数 N に比例し、その比例定数は結合長 l ・結合角・回転障害などで定まる分子鎖固有の量である。そのような近距離相互作用の効果を表わすため

* Tadao KOTAKA 京都大学助教授・工博

** Takeaki MIYAMOTO 京都大学化学研究所
Structure and Dilute Solution Properties of
Macromolecules

に, characteristic ratio $\langle R^2 \rangle_0 / Nl^2$ ・立体障害因子 (steric factor) σ などを導入する。他方, 排除体積効果による高分子鎖の広がり, いわゆる膨張係数 α で記述される。

$$\langle R^2 \rangle = \langle R^2 \rangle_0 \alpha_R^2; \quad \langle s^2 \rangle = \langle s^2 \rangle_0 \alpha_s^2 = (\langle R^2 \rangle_0 / 6) \alpha_s^2 \quad (1a, b)$$

そして, α_R, α_s は排除体積パラメーター z

$$z = (B/A^3)M^{1/2} \quad (2)$$

$$A^2 = \langle s^2 \rangle_0 / M; \quad B = (1/4\pi)^{3/2} \beta / m_s^2 \quad (3a, b)$$

の関数として表わされる^{7)~10)}。ここで, A, B はそれぞれ近距離および遠距離相互作用パラメーターと呼ばれ, M は分子量, m_s はセグメントのモル重量, β は二つのセグメントが与えられた溶媒中で, 見かけ上, 互に排除しあう体積に比例する 2 体クラスター積分と呼ばれる量である。重要な点は, 着目するセグメント対が同一分子内, あるいは異なる分子間のいずれに属する場合でも, β を区別しないことである。結局, 高分子鎖の広がり $\langle R^2 \rangle_0$ (または $\langle s^2 \rangle_0$) と z の二つの量の universal function として表わすことができる。この理論が 2 定数理論と呼ばれるゆえである。

さて, θ 点近傍の振動理論^{10)~14)}では, 現在, $\alpha_R \cdot \alpha_s$ に対して, それぞれ, つぎの解が得られている。

$$\alpha_R^2 = 1 + (4/3)z - 2.075z^2 + 6.459z^3 - \dots \quad (4a)$$

$$\alpha_s^2 = 1 + (134/105)z - 2.087z^2 + \dots \quad (4b)$$

小高忠男氏(左) 昭和 30 年 3 月京都大学工学部工業化学科卒業, 昭和 35 年 3 月同学大学院博士課程修了, 昭和 36 年 4 月京都大学化学研究所助手, 昭和 39 年 2 月同学助教授となる。専門は高分子物理化学—初めは高分子溶液の非線形粘弾性, 現在は共重合体, とくにブロック共重合体の物性。多趣味×(下手の横好き)=無趣味。

宮本武明氏(右) 昭和 37 年 3 月京都大学工学部繊維化学科卒業, 昭和 39 年 3 月同学大学院修士課程修了後, 日東紡績(株), 宇部日東化成(株)を経て, 昭和 43 年 2 月京都大学化学研究所助手。専門は高分子物理化学で, 立体特異性高分子の物性研究。趣味はスポーツ, 自動車など多趣味。

F=Fixman 理論^{10), 17)} P=Pittslyn 理論^{13), 18)}
YT=Yamakawa-Tanaka 理論¹⁴⁾
Fm=修正 Flory 理論^{7), 15)} FF=Flory-Fisk の理論²³⁾

第 1 図 $\alpha_s^2 \sim z$ の関係

θ 点近傍の β (または B) の温度依存性は次式で表わされ,

$$\beta = \beta_0(1 - \theta/T); \quad B = B_0(1 - \theta/T) \quad (5a, b)$$

したがって, θ 点では $z=0, \alpha_R = \alpha_s = 1$ となる。 $T > \theta$ では α は z の増加関数であり, 結局, 温度一定の系では α は M の増加関数となる。

良溶媒系の閉じた形の近似解は Flory^{11), 15)}による解⁷⁾:

$$\alpha_s^5 - \alpha_s^3 = (134/105)z \quad (F, m)^{15), 7)} \quad (6)$$

および, その修正という形でつぎのような解が提出された

$$\alpha_s^3 - \alpha_s = 1.96(1 + 1/3\alpha_s^2)^{-2/3}z \quad (KSR)^{16)} \quad (7)$$

$$\alpha_R^3 = 1 + 2z; \quad \alpha_s^3 = 1 + 1.914z \quad (F)^{10), 17)} \quad (8)$$

$$\alpha_R^2 = \{3.68 + (1 + 9.36z)^{2/3}\} 4.68 \quad (P)^{18), 19)} \quad (9)$$

これらは, $z \rightarrow \infty$ の極限で $\alpha^2 = \text{定数} \times z$ の形で表わされ, Flory 理論は 5 乗則 ($\nu=5$), その他は 3 乗則 ($\nu=3$) と分類される。当初のモンテカルロ法によるモデル実験¹⁹⁾を含めた多くの実験結果⁸⁾は 3 乗則を支持するかに見えた^{8), 9)}。しかし, 最近, この問題の再検討が活発に行なわれ^{20)~22)}, 新しい理論^{14), 23)~27)} たとえば次式が提出されている。

$$\alpha_s^2 = 0.541 + 0.459(1 + 6.04z)^{0.46} \quad (YT)^{14)} \quad (10)$$

これらの理論の代表的なものの挙動を第 1 図に示した。

2-2. 高分子鎖の広がり と 固有粘度数

分子半径 $\langle s^2 \rangle$ なる量は光散乱法²⁸⁾によって直接測定できる。また, 極限粘度数 $[\eta]$ ・摩擦係数 $\bar{\epsilon}$ などの流体力学的な量からも間接的に評価できる。もちろん, これらの量を解釈するには, 高分子鎖の広がりの上に溶媒分子との流体力学的相互作用を考慮しなければならない^{29)~32)}。

Flory-Fox³³⁾ は多くの系について $[\eta] \sim M$ の関係を調べた結果, 鎖状高分子では M が大きい場合に, 流力相互作用が一定に保たれ, $[\eta]$ は $(\langle s^2 \rangle)^{3/2}/M$ に比例すると結論し, 有名な Flory-Fox の粘度式^{33), 1)}を導いた。

$$[\eta] = 6^{3/2} \Phi \langle s^2 \rangle^{3/2} / M = K M^{1/2} \alpha_s^3 \quad (11a)$$

$$K = 6^{3/2} \Phi \langle s^2 \rangle_0 / M^{3/2} \quad (11b)$$

Φ は系の種類・温度などによらない普遍定数である。いわゆる Mark-Houwink-Sakurada の粘度式の M のべき数は、 Θ 点で 0.5、良溶媒系では α_s の M -依存性を通じて 0.8 までの値をとるとされた。その後の実験的検討の結果^{3), 34), 35)}, Φ は普遍定数ではなく、 α_s とともに多少減少することが見出され、流体力学的な膨張係数 α_η と統計力学的な α_s を区別すべきことが指摘された³⁾。すなわち

$$[\eta]/[\eta]_\Theta = \alpha_\eta^3 = (\Phi/\Phi_0) \alpha_s^3 \quad (12a)$$

$$[\eta]_\Theta = 6^{3/2} \Phi_0 \langle s^2 \rangle_0 / M^{3/2} M^{1/2} = K_0 M^{1/2} \quad (12b)$$

そして、 α_s と α_η (あるいは Φ と Φ_0) の関係が検討された結果^{36)~40)}, $\alpha_\eta^3 = \alpha_s^{2.5}$ などの半経験式が提案されている³⁾。

さて、Flory-Fox-Schaeffgen³³⁾ は (6), (11) 式から次式を導いた。

$$([\eta]/M^{1/2})^{2/3} = K^{2/3} + (4/3) K^{5/3} (B/A^3) (M/[\eta]) \quad (13)$$

これは、温度一定では $M \rightarrow 0$ の極限で排除体積効果が消去でき、結局、 $[\eta] \sim M$ の関係から $\langle s^2 \rangle_0$ と z (または A と B) が評価できるという思想を含むものである。

Kurata-Stockmayer³⁾ はさらに多数の系について検討した結果、良溶媒系のデータから (13) 式によって得られる K 値は、 Θ 点で実測される K_0 値に比べて過少評価されることを指摘し、 α -3 乗則に基く新しい粘度式を提案した。これは良く知られた Stockmayer-Fixman の粘度式⁴¹⁾

$$[\eta]/M^{1/2} = K_0 + 1.55 K_0 (B/A^3) M^{1/2} \quad (14)$$

(ただし $\alpha_\eta^3 < 1.8$ の場合)

また、高分子量・良溶媒の系では Ptitsyn の α 理論^{12), 18)} に基いた半経験式の形^{3), 42)~44)} にまとめられ、これらによって妥当な K_0 値が得られることが示された⁴²⁾。しかし、さらにその後の新しいモンテカルロ法のモデル実験²⁰⁾、光散乱法による $\langle s^2 \rangle$ ・第 2 ビリアル係数 A_2 のデータ²²⁾ が集積され、それらを解釈する上で、3 乗則が必ずしも満足すべきものでないことが示唆されるに至っている。

経験的には、良溶媒系の $[\eta] \sim M$ データから K_0 値を評価するには、 $\alpha_\eta^3 < 1.6$ 程度のデータならば Stockmayer-Fixman 型⁴¹⁾ のプロットを、また、 $\alpha_\eta^3 > 2.2$ 程度のデータならば Ptitsyn 型のプロット⁴²⁾ を利用すればよい。しかし、第 1 図の $\alpha_s^3 \sim z$ 曲線、第 2 図の $\alpha_\eta^3 \sim z$ 曲線の挙動から見て、 $\langle s^2 \rangle \sim M$ 、あるいは $[\eta] \sim M$ データから評価される z 値は、解析に採用する理論によって大幅に異なる。問題は z 値 (ことに B 値) は温度・体積といった物理量と違って実測できないために、 $\langle s^2 \rangle \sim M$ あるいは $[\eta] \sim M$ データだけから、特定の理論の

SF=Stockmayer-Fixman 式⁴¹⁾, $\alpha_\eta^3 = 1 + 1.55z$
 ISK=Inagaki-Suzuki-Kurata 式⁴²⁾, $\alpha_\eta^{2.4} = \{3.68 + [1 + 9.36z]^{2/3}\}/4.68$
 F=Fixman 理論⁴⁰⁾
 B=Berry の実験式²²⁾, $\alpha_\eta^3(\alpha_\eta^{3/2} - 1) = 0.42z$

第 2 図 $\alpha_\eta^3 \sim z$ の関係

妥当性を証明できない点にある。

2-3. 第 2 ビリアル係数 A_2

孤立した高分子鎖の広がりが分子内排除体積効果の問題であるのに対して、第 2 ビリアル係数 A_2 は分子間排除体積効果の問題に帰着される。分子内・分子間の β を区別しない 2 定数理論のたてまえからすれば、 A_2 もまた $\langle s^2 \rangle$ などと同じパラメーターで表現できるはずである。

摂動理論^{45), 46)}によれば、 Θ 点近傍では A_2 は

$$A_2 = 4\pi^{3/2} N_A B [1 - 2.865z + 9.726z^2 - \dots] \quad (15)$$

で表わされる。 N_A はアボガドロ数である。 Θ 点における A_2 の温度勾配から B_0 値が求まり、結局、 B 値がきまる。

Berry²²⁾ は光散乱法によって、ポリスチレン-デカリン系の Θ 点をほぼ広い温度範囲で $A_2 \sim T$ を測定し、その全域で (5b) 式が成立すると仮定して——結局、この仮定は正しくない^{7), 27), 47)} のであるが—— z 値を評価し、 $\alpha_s^3 \sim z$ の関係は、Flory-Fisk 理論²³⁾, $\alpha_\eta^3 \sim z$ の関係は Fixman 理論⁴⁰⁾ と Berry の実験式²²⁾ の範囲に収まると主張した。最近 Kawahara-Okazawa-Kaneko⁴⁸⁾ は準濃厚溶液の浸透圧測定から z 値を評価する方法を提案し、その結果、 $\alpha_\eta^3 \sim z$ が Fixman 理論⁴⁰⁾ でほぼ表現できると主張している。

さて、良溶媒系の A_2 の閉じた形の近似理論は、つぎの一般形で書けることが Kurata⁴⁹⁾ によって示されている⁹⁾。

$$A_2 M^{1/2} = 4\pi^{3/2} N_A (\langle s^2 \rangle / M)^{3/2} \Psi(\bar{z}) \quad (16a)$$

$$\Psi(\bar{z}) = [1 - (1 + K_2 \bar{z})^{-(K_1 - K_2)/K_2}] / (K_1 - K_2) \quad (16b)$$

ただし、 $\bar{z} = z/\alpha_s^3$ である。 $\Psi(\bar{z})$ は 2 本の高分子鎖が熱力学的に相互に貫入しあう度合を表わす関数で、代表的な A_2 理論の $\Psi(\bar{z})$ の挙動^{49)~51)} を示すと第 3 図のようになる。また、 $\Psi(\bar{z})$ を適当な α_s -理論と組み合わせ

FKO₀=Flory, Krigbaum, Orofino の理論⁵⁰⁾, $K_1=K_2=2.30$
 FKO_m=修正された Flory, Krigbaum, Orofino の理論^{7), 50)}
 $K_1=K_2=5.73$
 K₂=Kurata の第 2 理論⁴⁹⁾, $K_1=5.73$, $K_2=4.454$
 S=Stockmayer の経験式⁷⁾, $K_1/2=K_2=5.73$
 CM=Casassa-Markovitz の理論⁵¹⁾, $K_1=5.73$, $K_2=0$

第 3 図 $\Psi(\bar{z}) \sim \bar{z}$ の関係

CM-F=CM 理論⁵¹⁾と Fixman 理論⁴⁰⁾
 F_m=修正された Flory 理論^{7), 18), 50)}
 K₂-Y=K₂ 理論⁴⁹⁾と YT 理論¹⁴⁾
 B=Berry の実験式²²⁾

第 4 図 $\Psi(\bar{z})\alpha_s^3 \sim z$ の関係

ると第 4 図の曲線群が得られる。これらを用いれば、良溶媒系の $A_2 \sim M$ データから $\langle s^2 \rangle_0/M$ は既知として) z 値が評価できる。この場合も解析に採用される理論によって求まる z 値は異なり、 $A_2 \sim M$ データだけから特定の A_2 理論の妥当性が証明できないことは、 $\langle s^2 \rangle \cdot [\eta]$ データの場合と同様である。

さて、分子内、分子間の排除体積効果を本質的に同一とみる限り、 α -理論と A_2 -理論から評価される z 値は相互に consistent でなければならない。もちろん、そのような比較を行なうには、consistent な α , A_2 理論の組み合わせを選ぶ必要がある。最近、Yamakawa²⁷⁾は A_2 の Kurata の第 2 理論^{27), 49)}は Yamakawa-Tanaka

の α -理論¹⁴⁾と組み合わせるべきことを指摘し、それに基いて Berry のデータを解析した結果^{27), 52)}, つぎの結論に到達した。すなわち、この組み合わせによって、 $\langle s^2 \rangle$ と A_2 から consistent に z が評価でき、その z 値は定義に従って、 $z/M^{1/2}$ —一定の関係を満足する。 $B=B_0(1-\Theta/T)$ の関係は Θ 点近傍のみで成立する。こうして求めた z 値で、 α_q^3 データを整理すると、 α_q^3 の小さい領域では一応 $\alpha_q^3=1+C'z$ の形に書けるが(実験的に $[\eta]/M^{1/2} \sim M^{1/2}$ のプロットから K_0 値を評価できることを意味する), 係数 C' は 1.55 より小さい値 1.05 をとる必要がある。

以上のように、排除体積効果の実験的検証の問題もだいたい煮つまってきたように思われる。現在のところ、理論の検証の十分なデータは Berry²²⁾ のもの以外にほとんどなく、最終的な結論に到達するには、少なくとも Berry と同程度またはそれ以上に高精度のデータの集積が望まれる。

3. 立体規則性高分子

高分子鎖の立体規則性⁶⁾と非摂動鎖の広がりとの問題は理論的に詳しく論じられており^{27-52, 58)}, また, Danusso-Moraglio⁵⁴⁾を初めとする溶液物性の研究では、立体規則性の影響が $A_2 \sim M$ の関係に現われることが示されている。ここでは 2 定数理論の立場からみた立体規則性高分子の溶液物性の問題を、われわれの研究室で行なっているポリプロピレン系の研究結果を中心として解説してみたい。

3-1. 立体規則性と非摂動鎖の広がり

最も基本的な高分子鎖であるポリエチレン(PE)⁵⁵⁾⁻⁵⁷⁾を含めて、立体規則性の異なるポリプロピレン(PP)⁵⁸⁾および、 α -オレフィン系高分子^{59), 60)}の構造因子、 $\langle R^2 \rangle_0/Nl^2$, σ などを第 1 表に示した。これらはいずれも Θ 点または良溶媒系の $[\eta] \sim M$ の関係を解析して得たものである。

まず、PE についてみると、いわゆる相互依存回転模型^{4), 5)}に基づく理論的解析の結果では、許される回転角 φ の異なる配置——トランス ($t: \varphi=0^\circ$) と二つのゴーシュ ($g^+, g^-: \varphi=\pm 120^\circ$)——のうち、 t と g^+ (または g^-) の間に 400~800 cal/mol 程度のポテンシャルエネルギーの差を仮定し、かつ $g^+g^-(g^-g^+)$ 配置は立体障害が大きいために実現しにくいと考えると、非摂動鎖長とその温度係数の実験値は合理的に解釈できる^{4), 5)}。この結果は結晶の PE-鎖が平面ジグザグ構造(ttt...)をとる事実とも合致する。同様の解析法は多くの系に適用され、ことにポリイソブチレン^{3), 4)}, ポリエーテル⁶¹⁾, ポリジメチルシロキサン⁶²⁾などの回転ポテンシャルの形が対称な系ではほぼ満足すべき結果が得られている。しかし、同様の解析法をビニル系高分子に適用したとき⁵³⁾,

第1表 ポリエチレンおよびポリ- α -オレフィン類の構造因子

試料	立体規則性	構造因子			[R ²] ₀ の温度係数		結晶中の conformation
		σ	[R ²] ₀ /Nl ²	(文献)	10 ³ (dln<R ² > ₀ /dT)	(文献)	
ポリエチレン	—	1.86	6.9	55), 57)	-1.15~-1.20	56), 57)	(tttt...)
ポリプロピレン	atactic	1.67	5.6	58)	—	—	—
	syndio	1.64	5.4	58)	—	—	(ttgg...)
	iso	1.55	4.8	58)	—	—	(tgtg)
ポリ(ブテン-1)	atactic	2.4	11.5	59)	0.50	60)	—
	iso	2.7	14.6	59)	0.09	60)	(tgtg...)
ポリ(ペンテン-1)	atactic	—	—	—	0.53	60)	—
	iso	2.14-2.2	9.2-9.5	60)	0.34	60)	(tgtg...)

若干の問題を生ずる。たとえば、第1表の実験結果⁵⁸⁾では、PE-PPの σ 値についてPE($=1.86$)>atactic PP $\approx$ syndio PP>iso PP($=1.55$)の関係がみられる。これは、 g^+g^- 排除型相互依存回転模型^{5), 58)}からの予想——とくに isotactic 鎖の σ 値は非常に大きくなる予想⁵⁸⁾——と一致しない。この矛盾に対して、Flory-Mark-Abe⁵³⁾は高度に isotactic といわれる試料中にも10%程度の heterotactic な部分の存在を考慮すればよいとした。すなわち、isotacticity $p_r=0$ (100% syndio) から $p_r=0.9$ 程度までは σ 値はほとんど変化せず、isotacticity の効果は $p_r>0.95$ 程度で初めて現われることを示した⁵⁸⁾。

これに対して、Inagaki-Miyamoto-Ohta⁵⁵⁾は結晶中の分子鎖のラセン構造が溶液中でもある程度保持されていると仮定すると、実験で見出された σ 値の順序が説明できることを示唆した。実際、固体と溶液の赤外吸収スペクトルの比較研究においてもこの仮定を支持する証拠が得られている⁵⁵⁾。また、希薄溶液からの単結晶の生成の難易が、結晶中の conformation が溶液中で保持されている度合と平行関係にあるものとする、結晶中で平面ジグザグ構造をもつPE、それに近いポリ- ϵ -カプロラクトン⁶³⁾やポリ塩化ビニル⁶⁴⁾などの単結晶が得られやすいこと、iso PPより引き伸ばされた結晶構造をもつ syndio PPの方がより容易に単結晶を生成する事実⁶⁵⁾などは、この仮説に対する間接的証明となるものと解釈されている⁶⁵⁾。

また、-Hよりも大きい-CH₃基の存在にもかかわらず、PEとPPでは後者の σ 値の方が小さいということは、直観的には理解しにくい。同様の傾向はポリアクリル酸メチルとポリメタクリル酸メチル⁶⁶⁾、ポリスチレンとポリ- α -メチルスチレン⁶⁷⁾などの系でも認められており、おそらく、 $g^+(g^-)$ 配置の ϕ が120°よりもさらにずれて σ 値を小さくしたためと解釈されよう。もちろん、より大きい置換基が入れば、 σ 値はより大きくなる⁶⁾。

第2表 立体規則性の異なる各種ポリプロピレンの θ 温度^{58), 70)}

試料 ^{a)}		相対的規則性 ^{b)}		結晶の融点(°C)	酢酸イソアミル中の θ 温度(°C)
		iso	syndio		
SPH-I	(エーテル不溶)	—	1.50	~130	(65-70)
SPH-E	(エーテル可溶)	—	1.20	~100	43.5
SPT		—	0.80	~86	41.0
atactic ⁷¹⁾		0	0	—	34.0
SB-P	(ペンタン可溶)	0.7	—	~90	38.0
SB-H	(ヘプタン可溶)	0.8	—	~90	(~100)
IA ⁷²⁾		0.2	—	—	40.6

a) SPH=VC1₄-Anisol-Al(C₂H₅)₂Cl, n -ヘプタン中で重合; SPT=同じく、トルエン中で重合; atactic=Al(C₂H₅)₃-TiCl₄, n -ヘプタン中で重合; SB, IA=市販品のエーテル不溶部、および可溶部

b) 赤外吸収法による

$$\text{iso} = A_{997}/A_{974}(\text{cm}^{-1})$$

$$\text{syndio} = A_{11.53}/(1/2)(A_{2.32} + A_{2.35})(\mu)$$

3.2. 立体規則性高分子の溶解性と θ 温度

立体規則性高分子は多くの場合結晶性であり、無定形高分子に比べて溶解性にとぼしい。このような溶解性の差は試料の preparation の有力な手段を提供してくれる。たとえば、周知のようにPPはヘキサン・ヘプタンなどの飽和炭化水素溶媒による逐次抽出法によって、立体規則性の相違による分別が可能である。

結晶性高分子溶液の相平衡では、液-液平衡と固-液平衡の2様の状態が出現する⁶⁸⁾。このような系では溶解性は分子量と立体規則性(結晶性)によると考えられる。大まかにいうと、液-液平衡の条件から分子量の分別が、また固-液平衡の条件から立体規則性分別が可能であろう。

立体規則性による溶液の熱力学的性質の相違は、以上のような溶解性の差の他に、 $A_2 \cdot \theta$ 温度などにも見出すことができる⁶⁹⁾。立体規則性の異なるPPの酢酸イソアミル溶液中の θ 温度^{58), 70)~72)}をみると、第2表のように、立体規則性が高くなると θ 温度も高くなっている。また、赤外吸収からは atactic PP とほとんど区別でき

第3表 各種の枝分れ分子の形態因子

枝分れの型	$g_s^2 = \langle s^2 \rangle_b / \langle s^2 \rangle_l$	$g_\eta^3 = [\eta]_b / [\eta]_l$	$g_\xi = \Xi_b / \Xi_l$
星型 ^{a)} { (枝長一定) (ランダム)	$(3f-2)/f^2$ $6f/(f+1)(f+2)$	$g_\eta^3 \doteq g_s$	$g_\xi \doteq 1.4g_s (f \gg 1)$
ランダム ^{b)} { (枝長一定) (ランダム)	$\left\{ \frac{9\pi}{2(f-1)(f-2)m} \right\}^{1/2} - \frac{6+f}{(f-1)(f-2)} \cdot \frac{1}{m}$	$g_\eta^{3-2.5} \doteq g_s$	$g_\xi \doteq 1.3g_s (m \gg 1)$
	$\left\{ \frac{9\pi}{2(f-1)(f-2)m} \right\}^{1/2} - \frac{2(6-f)}{(f-1)(f-2)} \cdot \frac{1}{m}$		
櫛型	73)	$g_\eta^{1.44} \doteq g_s$	$g_\xi \doteq g_s$

a) f = 枝の数, b) m = 分岐点の数, f = 分岐点の functionality

ない試料(第2表-試料IA)で $\theta = 40.6^\circ$ となり⁷²⁾, atactic PP に対する文献値⁷¹⁾ $\theta = 34^\circ$ よりもかなり高い。 θ 温度は赤外的に検出できない立体規則性の差を反映していることを示唆している。このように, 赤外吸収・NMR などによって立体構造の解析を進めるとともに, 溶液物性を系統的に調べることは興味ある課題であると思われる。

3-3. 枝分れポリプロピレン

分子構造の問題では, 立体規則性の問題以前に, 分子鎖中に枝分れが存在する場合にも, 溶液物性に影響が現われる。枝分れ効果の目安としては, $\langle s^2 \rangle$, $[\eta]$, Ξ などについて, 与えられた枝分れ分子と同じ分子量の(化学的に同種の)直鎖状分子のもつ値との比:

$$g_s^2 = \langle s^2 \rangle_b / \langle s^2 \rangle_l \quad (17a)$$

$$g_\eta^3 = [\eta]_b / [\eta]_l \quad (17b)$$

$$g_\xi = \Xi_b / \Xi_l \quad (17c)$$

を導入すると便利である。添字 b, l はそれぞれ枝分れ分子, 直鎖状分子を表わす。枝分れ効果に対する従来の理論は主として θ 状態に関するものである。しかし, これらの比は排除体積効果にはむしろ敏感でない場合が多く, 良溶媒系のデータからでもかなりの知見を得ることができる。第3表に枝分れ効果に関する理論・実験結果⁷³⁾の主なものをまとめておく。

さて, 最近の Miyamoto-Inagaki⁷⁰⁾ の研究によると, カチオン重合法 ($\text{AlCl}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ 系触媒)⁷⁴⁾ で得られた低重合度 PP (記号 NC で示す) が枝分れ分子であることを示す実験結果が得られているので, それを紹介しておこう。第5図に試料 NC-シクロヘキサン溶液 30° の $[\eta]$ データを, 直鎖状 stereoblock PP (SBP で示す) の $[\eta] \sim M_w$ データと比較して示した。明らかに, SBP に比べて NC の $[\eta]$ は小さく, 後者が枝分れ分子であることを示唆する。なお, SBP の $[\eta] \sim M_w$ プロットの $M_w < 8000$ の部分で, $[\eta]$ が $M_w^{1/2}$ に比例しているが, これはオリゴマー領域でしばしば観察された結果⁷⁵⁾と同じ現象と思われる。

最近開発された Gel Permeation Chromatography (GPC 法)⁷⁶⁾ による観察からも, 試料 NC が枝分れ分

第5図 シクロヘキサン (30°C) での Stereoblock ポリプロピレンおよび枝分れポリプロピレンの $\log [\eta] \sim \log M_w$ の関係⁷⁰⁾

子である証拠が得られている。GPC で得られる elution volume V_e なる量⁷⁶⁾ は, 高分子鎖の流体力学的な体積と逆の相関関係をもっている⁷⁷⁾。たとえば, Salovey-Hellman⁷⁸⁾ による直鎖状 PE と枝分れ PE の calibration curve ($\log M_w \sim V_e$) を見ると第6図aのように, 同一分子量では枝分れ分子は直鎖状分子に比べて流体力学的体積が小さく, したがって大きい V_e 値を与えることがわかる。第6図bの SBP と NC の $\log M_w \sim V_e$ 曲線においても同じ傾向が観察される。赤外的・NMR 的にみても, 試料 NC は通常の PP と異なった微細構造をもつことを示しているが, 溶液物性の知見はその正体が枝分れであることを強く示唆するものである。

4. 共重合体の諸問題

共重合体の分子構造を規定するには, 分子量・立体規則性などの他に, 構成モノマーに関する組成・配列様式(ランダム・ブロックなどの区別)を知る必要がある。したがって, 問題が複雑である一方, このような分子構造上の特徴が溶液物性にも顕著に反映して興味ある問題を生じる。ここでは筆者らのスチレン(ST)-メタクリル酸メチル(MMA)系の2元(直鎖状)共重合体に関する研究結果から問題点を探ってみる。

a) 直鎖状および枝分れポリエチレン (Salovey-Hellman⁷⁸⁾)

b) 直鎖状および枝分れポリプロピレン (Miyamoto-Inagaki⁷⁹⁾)

第6図 GPC $\log M_w \sim V_c$ 曲線

4-1. 共重合体の characterization

共重合体の（平均）組成は元素分析法などで容易に決定できる。また、数平均分子量 M_n の測定は束一的性質（浸透圧・蒸気圧など）が利用でき、原理的な問題はない。しかし、重量平均分子量 M_w の測定法を共重合体に適用する場合には若干問題を生じる⁷⁹⁾。組成の不均一な共重合体試料の場合、光散乱法^{80), 81)}・超遠心法 (Archibald 法⁸²⁾・沈降平衡法) などによって求まる見かけの分子量は溶媒によって異なり、ホモポリマーの場合のように M_w を与えない。この性質を逆に利用して M_w の測定と同時に、組成不均一性の評価をすることが可能である^{79), 81), 82)}。

共重合体分子鎖中のモノマー配列様式は、主として、重合機構およびモノマーの反応性によって定まり、与え

られたモノマー対で任意の組成の任意の配列様式の試料を合成することは不可能に近い。その点では ST-MMA 系はアニオン重合法による (PST-PMMA) 型および (PMMA-PST-PMMA) 型のブロック共重合体・PMMA 鎖に PST の枝をもつグラフト共重合体が、また、通常のラジカル重合法ではいわゆる Mayo-Lewis 型のランダム共重合体が合成できる⁸³⁾。さらに最近、弘岡によって開発された方法⁸⁴⁾によって交互共重合体が合成でき、物性の配列様式依存性を研究するモデル共重合体として好都合の系である。

モノマーの配列様式を表現するには Harwood-Ritchey⁸⁵⁾ による Run Number $\bar{R}$ を用いるのが便利である。いま、モノマー反応性比⁸³⁾を r_1, r_2 、生成共重合体のモル組成を m (モノマー種 1 のモル分率) とすると、 $\bar{R}$ は

$$\bar{R} = \frac{400m(1-m)}{1 + [1 + 4m(1-m)(r_1r_2 - 1)]^{1/2}} \quad (17)$$

となる。等モル組成の ST-MMA 共重合体と比較すると、交互共重合体では $\bar{R} = 100$ 、ラジカル重合法では $\bar{R} = 67$ でやや交互性のランダム共重合体が得られる。現在のところ、 $\bar{R}$ 値を直接測定できる一般的手段は完成されておらず、むしろ、共重合反応性比から計算される $\bar{R}$ 値を用いて種々のデータを整理し、配列様式依存性に関する一般的法則を引きだそうとしている段階であるといえよう。

4-2. 共重合体溶液の θ 状態

共重合体溶液の性質を解析する際、2 定数理論の基本的な概念が成立するかどうかすら明らかではない。そこでまず、共重合体溶液の θ 状態とは何かを調べてみよう。

θ 点の現象論的な定義¹⁾—— $M \rightarrow \infty$ における臨界沈殿温度、および、 $A_2 = 0$ となる温度——に従って決定した各種の ST-MMA 系共重合体の θ 温度^{86)~89)}を第 4 表、および第 7 図に示した。溶媒は PST・PMMA の両方の θ 溶媒であるシクロヘキサノール⁸⁶⁾(CHL) と、PMMA に対して θ 溶媒であるが、PST に対しては非溶媒である 2-エトキシエタノール⁸⁷⁾(2-EE) の 2 種を

第4表 ST-MMA 共重合体の CHL中の θ 温度^{86)~89)}

試料	ST-組成 (モル分率)	臨界沈殿温 度測定から (°C)	A_2 測定から ^{a)} (°C)
PST	1.00	(85.2)	81.8 (83.5)
PST-PMMA	0.50	—	— (81.6)
PMMA-PST- PMMA	0.50 ± 0.05	81.6	81.3 —
ランダム共重合体	0.52 ± 0.02	61.8	61.3 (68.6)
交互共重合体	0.50 ± 0.01	60.8	— —
PMMA	0	—	79.4 (77.6)

a) () は文献値

CHL=シクロヘキサノール、2-EE=2-エトキシエタノール、破線はブロック共重合体の結果を示す^{87), 88)}

第7図 ST-MMA ランダムブロック共重合体の組成と θ 点の関係

a), b), c) は ST 組成 0.29, 0.56, 0.70 (モル分率) のランダム共重合体の結果を示す⁸⁸⁾

- CHL=シクロヘキサノール (θ 点)
- ⊕ 2-EE=2-エトキシエタノール (θ 点)
- TOL=トルエン (30°C)
- ⊖ 1-BC=ブチルクロライド (30°C)
- DEM=マロン酸ジエチル (30°C)
- d) ⊖ ST-MMA azeotropic 共重合体-MEK (25°C)⁸⁹⁾
- PST-1-BC (41°C), ⊖ PST-シクロヘキサノール (θ 点)
- ⊖ PMMA-DEM (30°C), ● PMMA-1-BC (θ 点)

第8図 種々の溶媒中での ST-MMA ランダム共重合体の $[\eta]/M_w^{1/2} \sim M_w^{1/2}$ の関係⁸⁸⁾

用いた。

このように定められた θ 点では、分子鎖間の overall の排除体積効果は一応消えているとみてよいであろう。

第9図 種々の溶媒中での (PMMA-PST-PMMA) ブロック共重合体 (組成 $m=0.5$) の $[\eta]/M_w^{1/2} \sim M_w^{1/2}$ の関係⁸⁹⁾、略号は第8図と同様、実線は親ホモポリマー、破線はランダム共重合体の結果を示す

では、分子内の効果はどうであろうか？第8図には組成の異なる3系列の ST-MMA ランダム共重合体の各種溶媒中の $[\eta]$ データ⁸⁸⁾が、第9図には平均組成 $m=0.5$ の (PMMA-PST-PMMA) 型ブロック共重合体の $[\eta]$ データ⁸⁹⁾が、いずれも $[\eta]/M_w^{1/2} \sim M_w^{1/2}$ のプロットで示されている。 θ 溶媒系のデータに着目すると、ランダム共重合体では CHL・2-EE のいずれの溶媒中でも $K_0(=[\eta]_0/M_w^{1/2})$ 値は一定であり、分子形態が random flight 的であることを示唆する^{87), 88)}。他方、ブロック共重合体は CHL 中では K_0 値は M_w によらずほぼ一定であるが、2-EE 中では一定でない⁸⁷⁾。すなわち、CHL 中では鎖は random flight 的にみえるが、PST の非溶媒である 2-EE 中では分子会合⁹⁰⁾が起こったり、かりに分子分散しているとしても、中央の PST 部分が堅いコイル状になった特異な形態をとっているものと思われる。

さて、CHL 系の θ 点を調べてみると興味ある事実が見つかる。すなわち、交互およびランダム共重合体の θ 点は親ポリマーのいずれよりも低く、等モル組成付近に極小値をもつ。他方、ブロック共重合体の θ 点は親ポリマーとほとんど同じか、むしろわずかに高いようにみえる。いま、ランダム共重合体の挙動を PST と PMMA が非相容的であることから見て、異種単位間の反発的相互作用によると解釈すると、ブロック共重合体でそのような相互作用が消失しているかに見える結果が

理解できない。実際、PST と PMMA の混和性を調べてみると、他の溶媒、たとえばトルエン中よりも、CHL 中の方が相容性が良い。そこで、CHL 中では相容的であるとみれば、ブロック共重合体の結果は理解できるが、交互およびランダム共重合体の結果が理解しにくい。

この問題は、一つには、2 定数理論というセグメントを共重合体の場合にとどのように見るかにつながる。ホモポリマーの場合には 2 定数理論の結論は分子鎖をセグメントに分割するしかたにはよらないために、セグメントを具体的に定義する必要はなかった。しかし、共重合体の場合にはこの問題は見すごすことはできない。明らかに単量体＝セグメントという関係を妥当とする保証はない。Murakami⁹¹⁾ は交互・ランダム・ブロック共重合体の挙動を統一的に解釈するためには、セグメントとして少なくとも diad (二つのモノマーの連鎖) 以上のものをとるべきことを示唆している。

4-3. 共重合体鎖の非摂動鎖長

共重合体、少なくともランダム共重合体では、ホモポリマーと同様、random flight 的にふるまうようにみえる。まず K_0 値から評価した $\langle s^2 \rangle_0/M$ 値をみると、ランダム共重合体では、親ポリマーの値の加成性⁹⁰⁾

$$\langle s^2 \rangle_0 M = \alpha \langle s^2 \rangle_0 M_1 + (1-\alpha) \langle s^2 \rangle_0 M_2 \quad (18)$$

から予想される値よりもわずかに大きい^{89), 92)}。これに対して、CHL 中のブロック共重合体鎖の値はむしろ加成値に近い⁸⁹⁾。ただし、添字 1, 2 は親ポリマーの値 (ここでは PST および PMMA) を、また、 α は成分 1 の重量分率を表わす。最近の報告によると、ST-アクリル酸メチル (MA) 系ランダム共重合体では $\langle s^2 \rangle_0/M$ 値の加成性が成立することが見出されている⁶⁰⁾。この問題と関連して、Yamashita-Ito の高分解 NMR による微細構造の解析⁸⁹⁾によると、いわゆる coisotacticity——diad 中でフェニル基とメチルエステル基が主鎖の同じ側に出ている割合——が ST-MA 系で 0.8 (比較的 isotactic), ST-MMA 系で 0.5 (atactic), α -メチルスチレン- α -MS-MA 系で 0.45, α -MS-MMA 系で 0.25 (比較的 syndiotactic) という結論が得られている。このような局所的な立体規則性・ α -位のメチル基の有無・異種結合の存在する頻度などが、共重合体の非摂動鎖長の組成・配列様式依存性を決定する因子と考えられる。

4-4. 共重合体鎖の良溶媒中の広がり

共重合体鎖の良溶媒中での形態について知見を得るために、種々の溶媒中の $[\eta] \sim M_w$ の関係を調べた^{89), 90), 92)}。共重合体では光散乱法による $\langle s^2 \rangle$ の測定には面倒な問題が含まれており⁸¹⁾、測定の容易な $[\eta]$ は有用である。さて、第 8, 9 図の $[\eta]$ データを見ると、ランダム共重合体は同じ組成・同じ分子量のブロック共重合体より

も常に大きい $[\eta]$ をもち、ときには、いずれの親ポリマーよりも大きい $[\eta]$ をもつ。これに対して、ブロック共重合体はほぼ両方の親ポリマーの $[\eta]$ の中間の値をとる。これはランダム共重合体鎖の方がブロック共重合体鎖よりも広がっている——非摂動鎖自体の広がり、分子内排除体積効果の影響のいずれもが前者の方が大きい——ことを意味する。

非摂動鎖長の問題はすでに前節で述べたので、ここでは排除体積効果のパラメーター B について検討してみよう。先に述べたようにホモポリマーの場合ですら、 B 値の評価法には問題が残されているのであるが、共重合体の場合、 B 値の組成依存性の相対的な比較を行なうかぎり、どの方法によっても最終的な結論は変わらない。

さて、ランダム共重合体の $[\eta] \sim M_w$ ・ $A_2 \sim M_w$ の関係から B 値を評価すると、その組成依存性はつぎのように書ける^{80), 88)}。

$$B = mB_1 + (1-m)B_2 + 2m(1-m)\Delta B_{12} \quad (\text{ランダム}) \quad (19)$$

これに対してブロック共重合体の場合には、系統的なデータが不足しているので不確実ではあるが、ほぼ

$$B = mB_1 + (1-m)B_2 \quad (\text{ブロック}) \quad (20)$$

の関係が成立しているように見える。ただし、 B_1, B_2 はそれぞれの親ポリマー (ここでは PST と PMMA) が同じ溶媒中でも B 値であり、 ΔB_{12} は異種モノマー間の相互作用を表わすパラメーターと考えられる⁸⁰⁾。この ΔB_{12} 値は理論的な予想^{80), 86)}のとおり、近似的に親ポリマー対の種類のみで定まり、CHL を含めたすべての溶媒の種類によらない一定の値をとる⁸⁹⁾。しかも ST-MMA 系では $\Delta B_{12} > 0$ となり、PST・PMMA が非相容的である事実と矛盾しない。しかし、ブロック共重合体でこの非相容性相互作用に相当する項が存在しないという結果は、はなはだ不可解である。この結果は先の θ 点の m -依存性と同じ問題点を含むものである。

Froelich-Benoit⁸⁹⁾ はホモポリマーにおける Fixman の方法¹⁰⁾を拡張して、共重合体鎖の広がりを扱い、 B 値は異種モノマー間の contact の頻度の違いのために、ランダム > グラフト > ブロックの順に減少することを示した。とくに $m=0.5$ のランダムおよび PST-PMMA 型のブロック共重合体と比較すると

$$B = 0.5(B_1 + B_2) + 0.5\Delta B_{12} \quad (\text{ランダム}) \quad (21a)$$

$$B = 0.5(B_1 + B_2) + 0.306\Delta B_{12} \quad (\text{ブロック}) \quad (21b)$$

となり、定性的には妥当であるが、定量的にはブロック共重合体の非相容性相互作用の項を大きく見積りすぎているように思われる。このような両者の差が、ブロック共重合体鎖が分子内相分離とでもいえるような特異な形態をとる⁹⁴⁾ために異種 contact の頻度が減少するためと解釈すべきものか、あるいは ΔB_{12} そのものの差に帰すべきものかは、今後の検討にまつべきものと思われる。

5. あ と が き

以上、分子構造と溶液物性の関係について、主として筆者らの研究に素材を限定して問題点を検討した。もちろん希薄溶液物性を解析することによって、直ちに分子構造に関する知見が得られるというのではない。むしろ、正確な分子構造の知識に基いて、溶液物性を検討することによって、興味ある事実・新しい問題点を見出すことができる。おそらく高分子の分子構造とその性質がもっとも密接に関連している例はタンパク質・核酸などの生体高分子にみることができる。これらの生体高分子はきわめて definite な構造をもつ立体規則性高分子であり、また共重合体分子である。本稿では詳しく議論できなかったが、このような高次の構造と機能をもつ高分子の挙動の解析は高分子溶液論の分野においても魅力のある課題の一つであろうと思われる。

本稿は当研究室の稲垣 博教授のおすすめによって筆者らが共同執筆した。稲垣教授の有益なご討論ご助言に厚く感謝する。

文 献

- 1) P. J. Flory: "Principles of Polymer Chemistry" Cornell Univ. Press, New York, (1953)
- 2) S. Oka: *Proc. Phys. Math. Soc. Japan*, **24**, 657 (1942)
- 3) M. V. Volkenstein: "Configurational Statistics of Polymer Chains" (英訳, Interscience, New York, (1963))
- 4) T. M. Birshtein, O. B. Ptitsyn: "Conformations of Macromolecules", (英訳, Interscience, New York, (1966))
- 5) 永井和夫: 高分子, **15**, 833 (1966); *J. Chem. Phys.*, **37**, 490, 496 (1962)
- 6) G. Natta: *J. Polymer Sci.*, **16**, 143 (1955); *Angew. Chem.*, **68**, 393 (1956)
- 7) W. H. Stockmayer: *Makromol. Chem.*, **35**, 54 (1960)
- 8) M. Kurata, W. H. Stockmayer: *Fortschr. Hochpolymer Forsch.*, **3**, 196 (1963)
- 9) 山川裕己: 高分子, **14**, 54 (1965)
- 10) M. Fixman: *J. Chem. Phys.*, **23**, 1656 (1955)
- 11) 寺本 英: 物性論研究 **39**, 1 (1951); **40**, 18 (1951); **41**, 14 (1951); **44**, 36 (1951)
- 12) B. H. Zimm, W. H. Stockmayer, M. Fixman: *J. Chem. Phys.*, **21**, 1716 (1953)
- 13) H. Yamakawa, A. Aoki, G. Tanaka: *J. Chem. Phys.*, **45**, 1938 (1966)
- 14) H. Yamakawa, G. Tanaka: *J. Chem. Phys.*, **47**, 3991 (1967)
- 15) P. J. Flory: *J. Chem. Phys.*, **17**, 303 (1949)
- 16) M. Kurata, W. H. Stockmayer, A. Roig: *J. Chem. Phys.*, **33**, 151 (1960)
- 17) M. Fixman: *J. Chem. Phys.*, **36**, 306, 3123 (1962)
- 18) O. B. Ptitsyn: *Vysokomol. Soed.*, **3**, 1673 (1961)
- 19) F. T. Wall, J. J. Erpenbeck: *J. Chem. Phys.*, **30**, 634 (1959)
- 20) C. Domb: *J. Chem. Phys.*, **38**, 2957 (1963)
- 21) S. F. Edwards: *Proc. Phys. Soc. (London)*, **85**, 613 (1965)
- 22) G. C. Berry, T. G. Fox: *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3540 (1964); G. C. Berry: *J. Chem. Phys.*, **44**, 4550 (1966); **46**, 1338 (1967)
- 23) P. J. Flory, S. Fisk: *J. Chem. Phys.*, **44**, 2243 (1966)
- 24) 小山隆三: *J. Phys. Soc., Japan*, **22**, 973 (1967)
- 25) Z. Alexandrowicz: *J. Chem. Phys.*, **46**, 3789, 3800 (1967)
- 26) H. Fujita, K. Okita, T. Norisue: *J. Chem. Phys.*, **47**, 2723 (1967)
- 27) H. Yamakawa: *J. Chem. Phys.*, **47** (1967)
- 28) B. H. Zimm: *J. Chem. Phys.*, **16**, 1093, 1099 (1948)
- 29) P. Debye: *J. Chem. Phys.*, **14**, 636, (1946)
- 30) H. A. Cramers: *J. Chem. Phys.*, **14**, 415 (1946)
- 31) J. G. Kirkwood, J. Riseman: *J. Chem. Phys.*, **16**, 565 (1948)
- 32) P. Debye, A. M. Bueche: *J. Chem. Phys.*, **16**, 573 (1948)
- 33) P. J. Flory, T. G. Fox: *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1904 (1951)
- 34) W. R. Krigbaum, D. K. Carpenter: *J. Phys. Chem.*, **59**, 1166 (1955)
- 35) G. V. Schulz: *Makromol. Chem.*, **35A**, 99 (1960)
- 36) H. Yamakawa, M. Kurata: *J. Phys. Soc. Japan*, **13**, 94 (1958); H. Yamakawa, M. Kurata: *J. Chem. Phys.*, **29**, 311 (1958)
- 37) O. B. Ptitsyn, Yu. E. Eizner: *Zhur. Fiz. Khim.*, **32**, 2464 (1958); *Zhur. Tekh. Fiz.*, **29**, 1117 (1959)
- 38) R. Ullman: *J. Chem. Phys.*, **40**, 2193 (1964)
- 39) N. W. Tschoegl: *J. Chem. Phys.*, **40**, 473 (1964)
- 40) M. Fixman: *Chem. Phys.*, **45**, 785, 793 (1966)
- 41) W. H. Stockmayer, M. Fixman: *J. Polymer Sci.*, **C1**, 137 (1963)

- 42) H. Inagaki, H. Suzuki, M. Kurata : *J. Polymer Sci.*, **C15**, 409 (1966)
- 43) J.M.G. Cowie: *Polymer*, **7**, 487 (1966)
- 44) M. Ueda, K. Kajitani : *Makromol. Chem.*, **42** (1967)
- 45) B.H. Zimm: *J. Chem. Phys.*, **14**, 164 (1946)
- 46) A.C. Albrecht: *J. Chem. Phys.*, **27**, 1002 (1957)
- 47) H. Inagaki, H. Suzuki, M. Fujii, T. Matsuo : *J. Phys. Chem.*, **70**, 1718 (1966)
- 48) N. Kuwabara, Okazawa, M. Kaneko : *J. Chem. Phys.*, **47**, 3357 (1967); *J. Polymer Sci.*, **5 A-2**, (1968)
- 49) M. Kurata, M. Fukatsu, H. Sotobayashi, H. Yamakawa : *J. Chem. Phys.*, **41**, 139 (1964)
- 50) P.J. Flory, W.R. Krigbaum: *J. Chem. Phys.*, **18**, 1086 (1957); T.A. Orofino, P.J. Flory: *J. Chem. Phys.*, **26**, 1067 (1957)
- 51) E.F. Casassa, H. Markovitz: *J. Chem. Phys.*, **29**, 493 (1958)
- 52) 藤田 博, 河原一男, 寺本明夫, 則末武志 : 日本化学会第 21 年会, 1968 年 4 月, 大阪
- 53) A. Abe, R.L. Jernigan, P.J. Flory: *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 631 (1966); P.J. Flory: R.L. Jernigen, A. Abe : *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 639 (1966)
- 54) F. Danusso, G. Moraglio: *J. Polymer Sci.*, **24**, 161 (1957)
- 55) A. Ciferri, C.A. Hoeve, P.J. Flory: *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1015 (1961); P.J. Flory, A. Ciferri, R. Chiang: *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1023 (1961)
- 56) R. Chiang: *J. Phys. Chem.*, **69**, 1645 (1965); **70**, 2348 (1965)
- 57) A. Nakajima, F. Hamada, S. Hayashi : *J. Polymer Sci.*, **C15**, 285 (1966)
- 58) H. Inagaki, T. M. Yamoto, S. Oota: *J. Phys. Chem.*, **70**, 3420 (1966)
- 59) W.R. Krigbaum, J.E. Kurz, P. Smith: *J. Phys. Chem.*, **65**, 1984 (1961)
- 60) J.E. Mark, P.J. Flory: *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1423 (1965)
- 61) P.J. Flory, J.E. Mark: *Makromol. Chem.*, **75**, 11 (1964); *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1415 (1965)
- 62) P.J. Flory, V. Cresenzi, J.E. Mark: *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 146 (1964)
- 63) 宮本武明, 稲垣 博 : 未発表
- 64) R.W. Smith, C.E. Wilkes: *J. Polymer Sci.*, **B 5**, 433 (1967)
- 65) H. Inagaki, T. Miyamoto : *Makromol. Chem.*, **77**, 267 (1966)
- 66) H. Inagaki, N. Matsuda: *J. Polymer Sci.*, **6**, A2, (1968)
- 67) J.M.G. Cowie, S. Bywater, D.J. Worsfold: *Polymer*, **8**, 105 (1967)
- 68) 中島章夫 : 高分子, **15**, 1057, (1966)
- 69) J.B. Kinsinger, R.A. Wessling: *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2908 (1959); J.E. Mark, R.A. Wessling, R.E. Hughes: *J. Phys. Chem.*, **70**, 1909 (1966)
- 70) H. Miyamoto, H. Inagaki : *Rept. Prog. Polymer Phys. Japan*, **8** (1968)
- 71) F. Danusso, G. Moraglio: *Rend. Acad. Nazl. Lincei.*, **8-25**, 509 (1952)
- 72) 尾山外茂男, 高見沢徹一郎, 神原洋一 : 第 16 回高分子学会年次大会, (1967 年東京)
- 73) 倉田道夫 : 化学増刊 27 号, 化学同人, 7~19 (1967)
- 74) E.H. Immergut, G. Kollmanan, M. Malatesta: *J. Polymer Sci.*, **51**, 557 (1961)
- 75) 外林秀人, J. Springer: 高分子, **15**, 478 (1966)
- 76) J.C. Moore: *J. Polymer Sci.*, **A 2**, 835 (1964); J.C. Moore, J.G. Hendrickson: *J. Polymer Sci.*, **C 8**, 233 (1965)
- 77) H. Benoit, Z. Brubistic, P. Rempp, D. Decker, J.G. Zilliox: *J. Chim. Phys.*, **11-12**, 1507 (1966)
- 78) R. Salovey, M.Y. Hellman: *J. Polymer Sci.*, **5**, A-2, 333 (1967)
- 79) H. Benoit: *Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, **70**, 286 (1960)
- 80) W.H. Stockmayer, L.D. Moore, Jr., M. Fixman, B.N. Epstein: *J. Polymer Sci.*, **16**, 517 (1955)
- 81) W. Bushuk, H. Benoit: *Compt. rend.*, **244**, 3167 (1958); *Can. J. Chem.*, **36** (1958); H. Benoit, C. Wippler: *J. Chim. Phys.*, **57**, 524 (1960)
- 82) T. Kotaka, N. Donkai, H. Oonuma, H. Inagaki : *J. Polymer Sci.*, **6**, A-2 (1968)
- 83) G.E. Ham, editor: "Copolymerization", Interscience, New York, (1964)
- 84) 弘岡正明 : 高分子, **16**, 1172 (1967)
- 85) H.J. Harwood, W.M. Ritchey: *J. Polymer Sci.*, **B 2**, 601 (1964)
- 86) D. Froelich, H. Benoit: *Makromol. Chem.*, **92**, (p.622 へつづく)

6. 結 言

結晶性高分子として欠くことのできないナイロン，あるいは，塩化ビニリデン系高分子については全くふれることができなかった。また赤外線吸収，NMR について言及できなかったのは残念であるが，これらについては田所らの解説（たとえば²²⁾）にゆずりたい。

ここでは高分子結晶構造においては，ファンデルワールス半径に非常に大きい意味をもち，ファンデルワールス接触の面から立体障害があると，分子鎖がねじれて，障害を避けようとして，ラセン構造を生じる。しかし，ポリオキシメチレンのように，立体障害がなくとも，双極子モーメントの関係からラセン構造になるものもある。また冒頭にかかげたポリビニルエーテルは OH 基に比較的小さいうえ，-OH が隣りの -OH とファンデルワールスの斥力で立体障害を起こさず，かえって -OH...O と水素結合しているため，平面ジグザグのアタック構造で，かつ結晶性をもてるといった変わった現象をもたらせたと考えられる。このように分子構造と結晶構造の関係が杓子定規にのらないところに，高分子結晶学の泥沼があるのではなかろうか。

文 献

- 1) F. Halle, W. Hoffmann: *Naturwiss.*, **23**, 770 (1935)
 - 2) R. C. Mooney: *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2828 (1941)
 - 3) C. W. Bunn: *Nature*, **161**, 929 (1948)
 - 4) G. Natta, P. Corradini: *J. Polymer Sci.*, **20**, 251 (1956)
 - 5) L. Pauling: "The Nature of the Chemical Bond", Cornell University Press, New York, (1940)
 - 6) 島内武彦: 化学と工業, **20**, 1110 (1967)
 - 7) Bakon, Ke: "Newer Methods of Polymer Characterization", 334 (1964) Interscience
 - 8) 西岡篤夫: "実験化学講座 12 核磁気共鳴吸収", 496 (1967) 丸善
 - 9) G. Natta: *Makromol. Chem.*, **16**, 213 (1955)
 - 10) G. Natta, M. Farina, M. Peraldo: *J. Polymer Sci.*, **43**, 289 (1960)
 - 11) 田所宏行: 高分子の物性, 23 (1958) 化学同人
 - 12) C. W. Bunn: *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 482 (1939)
 - 13) 田口稲男: X線結晶学 (上), 582 (1959) 丸善
 - 14) P. H. Geil: "Polymer Single Crystals" 17 (1963) Interscience Publishers
 - 15) 小林恵之助: 談話 (1968)
 - 16) C. W. Bunn, E. R. Howells: *Nature*, **174**, 549 (1954)
 - 17) H. Tadokoro: *J. Polymer Sci.*, **C 15**, 1 (1966)
 - 18) H. Tadokoro, Y. Chatani, Yoshihara, Tawara, S. Murahashi: *Makromol. Chem.*, **73**, 109 (1964)
 - 19) F. Danusso: *Polymer*, **8**, 281 (1967)
 - 20) G. Natta: *Makromol. Chem.*, **35**, 93 (1960)
 - 21) G. Natta, P. Corradini: *Nuovo Cimento*, **15**, Serie 10, 9 (1960)
 - 22) 田所宏行, 吉原敏雄: "物性工学講座 7, 高分子の物性工学", 56 (1967), オーム社
 - 23) G. Natta, P. Corradini, P. Ganis, P. A. Temussi: *J. Polymer Sci.*, **C 16**, 2477 (1967)
 - 24) A. Weidinger, P. H. Hermans: *Makromol. Chem.*, **50**, 98 (1961)
 - 25) G. Natta, et al.: *Rend. Acc. Naz. Lincei*, **22**, 11 (1957)
 - 26) G. W. Schael: *J. Appl. Polymer Sci.*, **10**, 901 (1966)
 - 27) 河合 徹: 繊維と工業 (繊維学会誌) **23**, No. 15, S3 (1967)
 - 28) M. Kojima: *J. Polymer Sci.*, **5**, A-2, 597 (1967)
 - 29) C. W. Hock: *J. Polymer Sci.*, **5**, A-2, 471 (1967)
-
- (小高忠男・宮本武明: 高分子の構造と希薄溶液物性の p. 639 よりのつづき)
- 224 (1966)
 - 87) T. Kotaka, H. Oonuma, Y. Murakami: *J. Phys. Chem.*, **70**, 4099 (1966)
 - 88) T. Kotaka, Y. Murakami, H. Inagaki: *J. Phys. Chem.*, **72**, 829 (1968)
 - 89) T. Kotaka, H. Oonuma, H. Inagaki: *Rept. Progr. Polymer Phys. Japan*, **8**, (1968)
 - 90) S. Krause: *J. Phys. Chem.*, **68**, 1948 (1964)
 - 91) 村上洋二: 学位論文 (京都大学工学部) (1968)
 - 92) 稲垣 博: 化学増刊 27 号, 化学同人, 21~35 (1967)
 - 93) 山下雄也: 化学増刊 27 号, 化学同人, 59~77 (1967)
 - 94) H. Inagaki, T. Miyamoto: *Makromol. Chem.*, **87**, 166 (1965)